



3. W1996-04

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 ⁴ B29C 61/08, 55/26, C08J 5/18	A1	(11) 国際公開番号 WO 89/01402
		(43) 国際公開日 1989年2月23日 (23.02.89)
(21) 国際出願番号 (22) 国際出願日 (23) 優先権主張番号 (32) 優先日 (33) 優先権主張国 (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 株式会社 興人 (KOHJIN CO., LTD.) [JP/JP] 〒105 東京都港区新橋一丁目1番1号 Tokyo, (JP)	PCT/JP88/00807 1988年8月15日 (15.08.88) 特願昭62-201853 1987年8月14日 (14.08.87) JP	

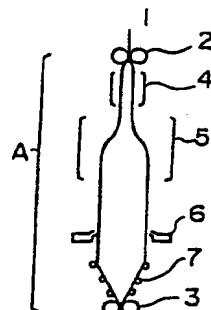
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING HEAT-SHRINKABLE POLYETHYLENE FILM

(54) 発明の名称 ポリエチレン系熱収縮性フィルムの製造方法

(57) Abstract

A process for producing heat-shrinkable polyethylene film having less thickness variation in a mottled pattern, excellent low-temperature heat-shrinking properties and excellent transparency, which comprises conducting tubular stretching under specific stretching temperature conditions of a resin composition mainly comprising a copolymer composed of ethylene and 1 to 10 % of at least one C₄-C₁₂ α-olefin and having a melting point of 0.3 to 2.0 g/10 min and a density of 0.86 to 0.92 g/cm³ at 25°C, more preferably a composition having an endothermic area below the melting point of 55 % or more based on the whole endothermic area in the melting curve obtained by using a differential scanning calorimeter. No excellent properties could be obtained by conventional linear low-density polyethylene having a gⁿ (= [n]/[n]_L; wherein [n] is a limiting viscosity of a polymer and [n]_L is a limiting viscosity of a straight chain polymer of the same average molecular weight as that of the said polymer) of 0.3 to 0.7 which showed good transparency but which, in tubular bi-axial stretching, showed unstable stretchability, providing stretched film with large thickness variation in a mottled pattern.

A ... STRECHING APPARATUS



A ... 延伸装置

- 1 ... NON-STRETCHED FILM
- 2 ... LOW-SPEED NIP ROLLS
- 3 ... HIGH-SPEED NIP ROLLS
- 4 ... PREHEATER
- 5 ... MAIN HEATER
- 6 ... COOLING AIR RING
- 7 ... FOLDING ROLLS

- 1 ... 未延伸フィルム
- 2 ... 低速ニップロール
- 3 ... 高速ニップロール
- 4 ... 予熱器
- 5 ... 主熱器
- 6 ... 冷却エヤーリング
- 7 ... 折りたたみロール群

(57) 要約

$g^* = [n] / [n]_c$ (但し $[n]$ はポリマーの極限粘度, $[n]_c$ は前記ポリマーと同じ平均分子量の直鎖ポリマーの極限粘度) の値が 0.3 ~ 0.7 の線状低密度ポリエチレンは透明性は良いが従来知られているチューブラー二軸延伸法では延伸の安定性が充分でなく、得られる延伸フィルムは厚み斑が大きいものであったが、その中でメルトインデックスが 0.3 ~ 2.0 g / 10 min., 25°Cにおける密度が 0.86 ~ 0.92 g / cm³ のエチレンと少なくとも 1 種の C₄ ~ C₁₂ の α-オレフィン 1 ~ 10% とから成る共重合体を主成分とする樹脂組成物、更に好ましくはその示差走査熱量計の測定により得られる融解曲せんについて融点以下の吸熱面積が全吸熱面積の 55% 以上である組成物を選び、特定の延伸温度条件でチューブラー延伸することにより、厚み斑が小さく、且つ、低温熱収縮性、透明性がすぐれたポリエチレン系熱収縮性フィルムを得ることが出来る。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	MR	モーリタニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MW	マラウイ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NL	オランダ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NO	ノルウェー
BG	ブルガリア	IT	イタリー	RO	ルーマニア
BJ	ベナン	JP	日本	SD	スードан
BR	ブラジル	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CF	中央アフリカ共和国	KR	大韓民国	SN	セネガル
CG	コンゴー	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソビエト連邦
CH	スイス	LK	スリランカ	TD	チャード
CM	カメルーン	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
DE	西ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		
FI	フィンランド	ML	マリー		

-1-

明細書

ポリエチレン系熱収縮性フィルムの製造方法

技術分野

本発明は収縮包装材料に関し、更に詳しくは分子鎖の直鎖性を示すバラメーター g^* の値が0.3~0.7のエチレンと α -オレフィン共重合体を主成分とする厚み斑が小さく、且、透明性及び低収縮性が共にすぐれた熱収縮性フィルムの製造方法に関する。

背景技術

従来、熱収縮性フィルムとしてはポリ塩化ビニル、ポリプロピレン系2軸延伸フィルム、ポリアミド系2軸延伸フィルムなどが知られている。

この内ポリエチレン系2軸延伸フィルムは熱シール性を有し低価格である等の点から実用されており、特に近年エチレンと α -オレフィンとの線状低密度共重合体（以下単に線状低密度ポリエチレンと略す。）を用いたポリエチレン系熱収縮性フィルムはその耐衝撃性、ヒートシール強度が優れている点で注目されている。

しかしながら、線状低密度ポリエチレンの中でも $g^* = [\eta] / [\eta]^*$ 値が0.3~0.7のものは透明性は良いが、この樹脂を用いて従来知られているチューブラー二軸延伸法により熱収縮フィルムを製造する方法、たとえば特許出願公告昭和57年36142号の方法をそのまま適用して熱収縮性フィルムを製造すると延伸の安定性が充分でなく、得られる延伸フィルムは厚み斑が大きいものしか得られず実用上満足できるものは製造できなかった。

発明の開示

本発明者らは前記の透明性が優れた樹脂を用いて、しかも厚み斑が小さく、低温収縮性が優れたポリエチレン系熱収縮性フィルムを製造する方法を検討し

-2-

た結果本発明に到達したものである。即ち、本発明は $g^* = [\eta]/[\eta]_L$ の値が 0.3 ~ 0.7 (但し、 $[\eta]$ はポリマーの極限粘度、 $[\eta]_L$ は前記ポリマーと同じ重量平均分子量の直鎖ポリマーの極限粘度)、メルトイインデックスが 0.3 ~ 2.0 g / 10 min, 25°C における密度が 0.86 ~ 0.92 g / cm³ のエチレンと少なくとも 1 種の C₄ ~ C₁₂ の α-オレフィン 1 ~ 10% から成る共重合体を主成分とする樹脂組成物のチューブ状未延伸フィルムからチューブラー延伸方式により熱収縮性フィルムを製造する際、

(イ) 膨張開始点の温度をその樹脂組成物の融点 (示差走査熱量計 (以下 DSC と略す) の測定により得られる融解曲線における吸熱メインピーク) 以下 20°C ~ 30°C 低い温度範囲とし、

(ロ) 膨張開始点から膨張終了点に至る延伸帯域の距離の 1/4 ~ 1/3 の位置で最高温度になるようにし、但し、その最高温度と膨張開始点のフィルム表面温度の差は 5°C 以下とし、

(ハ) 膨張終了点の温度が前記最高温度より 15 ~ 20°C 低い温度となるよう降下せしめ

(ニ) 膨張終了点より前記延伸帯域の距離の 0.8 倍の距離を進行する間に 60°C 以下に冷却する

ことを特徴とする厚み斑が小さく且つ低温熱収縮性、透明性が優れたポリエチレン系熱収縮性フィルムの製造方法。その際、好ましくは樹脂組成物がその示差走査熱量計 (以下 DSC と略す) の測定により得られる融解曲線について融点 (吸熱メインピーク) より 10°C 低い温度以下の吸熱面積が全吸熱面積の 55% 以上であることを特徴とするポリエチレン系熱収縮性フィルムの製造方法に関するものである。

図面の簡単な説明

第 1 図は本発明に用いたチューブラー延伸装置の概念図である。

第 2 図は第 1 図の延伸部分の拡大図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明において用いられる樹脂組成物はエチレンと少なくとも炭素原子数が4～12の α -オレフィンとの共重合体である線状低密度ポリエチレン1種又は2種以上を主成分とした樹脂組成物であり、且つ、 $g^{\cdot} = [\text{カ}] / [\text{カ}]_0$ の値が0.3～0.7であり、密度が0.86～0.92 g/cm³のものである。

g^{\cdot} の値が0.7を超えるものはこれを用いて得られる延伸フィルムは透明性がまだ十分ではなく、逆に0.3未満のものは線状の程度が不十分であり線状低密度ポリエチレンの特徴である機械的強度が劣るためいずれも本発明の目的には不適当である。又密度が0.92 g/cm³ を超えるものは低温収縮性が十分でなく、逆に0.86 g/cm³ 未満のものは柔らか過ぎたり、プロッキングしやすいため無機微粒子等のアンチプロッキング剤を併用しても、やはり十分改良できない。

本発明に用いられる樹脂組成物は以上に述べたような線状低密度ポリエチレンを主成分としたものであるが、中でもDSCを用いて測定される融解曲線において融点（吸熱メインピーク）より10℃低い温度以下の吸熱面積の全吸熱面積に対する割合（以下、吸熱面積比と略す）が55%以上であるものは比較的広い温度範囲で優れた延伸安定性が有るので特に好ましい。

前記の示差走査熱量計（本発明においてはセイコー電子工業（株）製示差熱分析装置（DSC-200）を用いた。）による融解曲線を得る方法は、先ず試料6～8mgをアルミバンに封入し、窒素気流中にて190℃まで昇温し、この温度で1時間保持し、次いで約10℃/分の割合で室温迄冷却した後、再び室温から190℃まで10℃/分で昇温して得られるDSCチャートから融点及び吸熱面積比を求めるものである。

前記のエチレンと共重合される炭素原子数が4～12の α -オレフィンとしては、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1な

-4-

どが例示される。

共重合に用いられる α -オレフィンの共重合比は0.5~10モル%のものが好適に用いられる。

尚、本発明においては希望により前記の線状低密度ポリエチレンの他に本発明の目的に支障を来さない範囲で高圧法ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニール共重合体、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体等のエチレン系ポリマー、滑剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤等の添加剤を併用することができる。

以下に本発明の方法によるポリエチレン系熱収縮性フィルムの製造方法を第1図及び第2図を用いて説明する。第1図はチューブラー延伸装置の概念図、第2図は延伸部分の拡大図である。本発明に用いる管状未延伸フィルムは前記の樹脂組成物（以下、単に樹脂組成物と略す）を公知の方法により溶融押し出しし、急冷固化することにより製造することができる。

このようにして得られた未延伸フィルムを、例えば第1図に示すような延伸装置に供給し、ニップロール2とニップロール3の間のチューブ内に空気を圧入して生ずるバブルを膨張延伸する際、膨張開始点101の温度が樹脂の融点（DSCチャートのメインピーク）以下20~30°Cの温度範囲になるように調節する。この調節はチューブに圧入する空気圧と加熱装置4、5および冷却装置6を調節することにより行うことができる。膨張開始点の温度が前記範囲より高い場合は膨張開始点近傍のフィルムが柔らか過ぎ延伸張力が低下して異常膨張して不均一延伸となり、又、延伸による配向効果が減少し延伸フィルムの強度や熱収縮率が低いものとなり好ましくなく、逆に、膨張開始点の温度が前記温度範囲より低いといわゆるネック延伸が生じ易くなり、得られるフィルムの厚み斑が大きくなったり、透明性が悪くなり、本発明の目的を達成し得なくなる。更に低温になるとバブル内圧が過大となり、いわゆるパンクが頻発するようになるので好ましくない。

又、延伸工程を均一にし、厚み斑をより小さいものにするためには膨張開始点101から膨張終了点103に至る延伸帯域の長さをとした時膨張開始点101からL/4～L/3進行した位置が最高温度になるように上向きの温度勾配をとり、その際、最高温度と膨張開始点温度との差は5℃以内になるようとする。膨張終了点103の温度は前記最高温度より15～20℃下降するようになり、更に、膨張終了点から前記の延伸帯域の長さLの0.8倍の距離進行する間に60℃以下になるよう冷却する。

前記の最高温度が膨張開始点の温度より5℃高い温度を超えるとフィルムの抗張力が小さくなり、得られるフィルムの熱収縮率が小さくなったり、バブル膨張が不安定になってバブル運動が生じ易く成り、逆に膨張開始点101を通過後L/4～L/3進行する間の、温度勾配を下降勾配にすると延伸バブルの安定性は向上するが、延伸は縦横バランスして進行せず、いずれの場合も得られる延伸フィルムの厚み斑が大きくなり本発明の目的を十分に達成できない。

又、前記最高温度点102から延伸終了点103の間の温度降下が15℃より小さくバブルが不安定となり厚み斑が大きくなる原因となり好ましくない。逆に温度降下が20℃を超えるように設定するとバブル内圧が異常に増大し膨張開始点101の安定性が崩れ、バブル上部の横揺れが生じ易くやはり厚み斑が大きくなる原因となり好ましくない。

更に、バブルの安定を図るために膨張終了点103に達した後も急速に冷却するするのが好ましい。即ち、膨張終了点から延伸帯域の長さLの0.8倍の距離を進む間に60℃以下になるように急冷する。このように急冷しないとバブル全体の揺れが生じ易くその揺れによって延伸の局部的な斑が生成し得られるフィルムの厚み斑が大きくなるので好ましくない。

以上のように延伸工程の温度勾配を特定することにより膨張延伸時のバブルの安定性を向上させることができ、その結果、厚み斑が小さいフィルムを得ることができる。

-6-

(作用及び効果)

線状低密度ポリエチレンの中でも g^* の値が 0.3 ~ 0.7 の比較的 g^* の値が小さい樹脂は、透明性は優れていたが、従来知られていた線状低密度ポリエチレンの場合と同じ様な条件では安定したバブル状延伸が困難であったが、本発明の方法を適用する事により延伸が安定し、厚さ斑が小さい実用性が優れたフィルムを得ることができるようにになった。

(実施例)

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

尚、本実施例中に示した諸測定は以下の方法によった。

(1) 热収縮率

縦、横双方に約 10 cm に切り取ったフィルム試片の各辺の長さを 0.1 mm の単位迄正確に測定した後、所定の温度に調節したグリセリン浴中に 10 秒間浸漬した後取り出し室温の水中で静かにすすいだ後再び各辺の長さを正確に測定し、次式により算出した。

$$\frac{(A - A')}{A} \times 100 (\%)$$

但し、A, A' はそれぞれ収縮前後の測定値の 2 辺の長さの平均値である。

(2) フィルム温度

延伸工程中のフィルムの温度は太さ直径約 1 mm, 露出部長さ約 15 mm のクロメルーコンスタンタン型熱電対（安立計器製 C-505 サーモカップル 0 ~ 100 Ω）の先端を走行中のフィルム表面に接触させ、30 秒後の指示値をもつてフィルム温度とした。

(3) フィルムの厚さ斑

連続厚み計（安立連続厚み測定装置）を用い、速さ 300 cm/分で試料フィルム 25 cm について測定したチャートの最高の山と最低の谷の高さの差の ± 1 /

2を厚さ斑とした。

(4) 透明性(ハイズ)

J I S - K 6 7 1 4に準拠した積分球式光線透過率測定装置を用い、散乱光線透過率の平行光線透過率に対する割合を%で示した。

(5) g^* 値

$g^* = [\eta] / [\eta]_c$ で定義される。

但し、 $[\eta]$ は測定の対象となるポリエチレンコポリマーの極限粘度であり溶媒としてデカリンを用い135°Cで溶解して求めた。又、 $[\eta]_c$ は上記試料のポリエチレンコポリマーと同じ重量平均分子量を有する直鎖状ポリエチレンの極限粘度であり、この値は、光散乱法によって測定された重量平均分子量 $\langle M \rangle_w$ から次式により近似計算により求めることができる。

$$[\eta]_c = 5.29 \times 10^{-4} \times \langle M \rangle_w^{0.713}$$

実施例 1

エチレンとオクテン-1との線状ポリエチレン系共重合体樹脂(g^* が0.59, 融点125°C, 25°Cにおける密度が0.915 g/cm³, メルトイインデックス1.0)を直径66mmの管状ダイから溶融押し出しし、内外水冷により急冷して直径65mm, 厚さ370μの管状未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムの樹脂についてDSC測定による吸熱面積比は58.9%であった。

得られた未延伸フィルムを図1に示すような垂直方向に走行するチューブラー延伸装置に供給し、予熱器4, 8本の環状赤外線ヒーターを4区分して設置した主熱器5及び斜め上向きに冷風を噴出できる冷却エヤーリングを調節し、且つ、ニップロール2及びニップロール3の間のチューブ内に空気を圧入調節して延伸バブルを形成して表1に示した条件により2軸延伸フィルムを16m/分で長時間安定して製造することが出来た。

延伸帯域の垂直距離Lは約21cm, バブルの外径は240mm, フィルムの最高温度の点は膨張開始点から約6.0cm下方であった。

この二軸延伸フィルムを別の70℃に温度調節したチューブ状アニーリング装置に導き、10秒間アニーリングした後室温に冷却して再度折り畳んで取り出し巻き取った。

得られたフィルムの厚さ、厚さ斑、ハイズ、熱収縮率を測定し、その結果を表1に示した。

実施例2

エチレンとブテン-1との線状ポリエチレン系共重合体樹脂(g° が0.65, 融点118.7℃, 25℃における密度が0.906 g/cm³, メルトイインデックス0.8)を実施例1と同様にして直径65mm, 厚さ359μの管状未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムの樹脂についてDSC測定による吸熱面積比は53%であった。

得られた未延伸フィルムを実施例1と同様にして延伸バブルを形成して表1に示した条件により2軸延伸フィルムを13m/分で長時間安定して製造することが出来た。

延伸帯域の垂直距離Lは約20.5cm, バブルの外径は250mm, フィルムの最高温度の点は膨張開始点から約5.8cm下方であった。

この二軸延伸フィルムを別の70℃に温度調節したチューブ状アニーリング装置に導き、10秒間アニーリングした後室温に冷却して再度折り畳んで取り出し巻き取った。

得られたフィルムの厚さ、厚さ斑、ハイズ、熱収縮率を測定し、その結果を表1に示した。

実施例3

エチレンとブテン-1との線状ポリエチレン系共重合体樹脂(g° が0.45, 融点116℃, 25℃における密度が0.89 g/cm³, メルトイインデックス1.0)に平均粒径2μの固形微粒子(商品名:サイロイド#244, 富士デビソン社製)を0.3%添加して実施例1と同様にして直径65mm, 厚さ

-9-

385 μの管状未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムの樹脂についてDSC測定による吸熱面積比は56%であった。

得られた未延伸フィルムを実施例1と同様にして延伸バブルを形成して表1に示した条件により2軸延伸フィルムを15m/分で長時間安定して製造することが出来た。

延伸帯域の垂直距離Lは約20.2cm, バブルの外径は250mm, フィルムの最高温度の点は膨張開始点から約5.4cm下方であった。

この二軸延伸フィルムを別の70℃に温度調節したチューブ状アニーリング装置に導き, 10秒間アニーリングした後室温に冷却して再度折り畳んで取り出し巻き取った。

得られたフィルムの厚さ, 厚さ斑, ヘイズ, 熱収縮率を測定し, その結果を表1に示した。

比較例1

エチレンとブテン-1との線状ポリエチレン系共重合体樹脂(η' が0.89, 融点122, 25℃における密度が0.923g/cm³, メルトイインデックス0.8)を実施例1と同様にして直径65mm, 厚さ366μの管状未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムの樹脂についてDSC測定による吸熱面積比は63.8%であった。

得られた未延伸フィルムを実施例1と同様にして延伸バブルを形成して表1に示した条件により2軸延伸フィルムを16m/分で長時間安定して製造することが出来た。

延伸帯域の垂直距離Lは約21.0cm, バブルの外径は241mm, フィルムの最高温度の点は膨張開始点から約6.2cm下方であった。

このフィルムを別の70℃に温度調節したチューブ状アニーリング装置に導き, 10秒間アニーリングした後室温に冷却して再度折り畳んで取り出し巻き取った。

-10-

得られたフィルムの厚さ，厚さ斑，ヘイズ，熱収縮率を測定し，その結果を表1に示した。

本例の結果から解るようにバブルの安定性は特に問題は無かったが，得られたフィルムの厚み斑は大きく，ヘイズは8%と透明性は不満足なものであった。

比較例2

エチレンとオクテン-1との線状ポリエチレン系共重合体樹脂（ η が0.92、融点126, 25°Cにおける密度が0.92 g/cm³, メルトイソインデックス1.0）を実施例1と同様にして直径65mm, 厚さ366μの管状未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムの樹脂についてDSC測定による吸熱面積比は59.4%であった。

得られた未延伸フィルムを実施例1と同様にして延伸バブルを形成して表1に示した条件により2軸延伸フィルムを15m/分で製造したところ，バブルの安定がやや不十分であり，得られたフィルムは厚さ斑が大きいものであった。

延伸帯域の垂直距離Lは約21.0cm, バブルの外径は234mm, フィルムの最高温度の点は膨張開始点から約6.2cm下方であった。

このフィルムを別の70°Cに温度調節したチューブ状アニーリング装置に導き，10秒間アニーリングした後室温に冷却して再度折り畳んで取り出し巻き取った。

得られたフィルムの厚さ，厚さ斑，ヘイズ，熱収縮率を測定し，その結果を表1に示した。

比較例3

樹脂として実施例1と同じ線状低密度ポリエチレンを用いて実施例1と同じ様にして厚さ370μの管状未延伸フィルムを得た。

この未延伸フィルムを表1の条件に示す様に膨張開始点の温度及び最高温度点の温度を本発明の方法に規定する温度範囲より高い温度とした他は，本発明の条件により実施例1と同様にして二軸延伸フィルムを16m/分で製造した。

-11-

製造中バブルは異常膨張して不安定で長時間連続して製造することが出来なかつた。

比較例4

樹脂として実施例1と同じ線状低密度ポリエチレンを用いて実施例1と同じ様にして厚さ370μの管状未延伸フィルムを得た。

この未延伸フィルムを表1の条件に示す様に膨張開始点の温度及び最高温度点の温度を本発明の方法に規定する温度範囲より低い温度とした他は、本発明の条件により実施例1と同様にして二軸延伸フィルムを16m/分で製造した。製造中バブルはネッキングを生じ実用性のないフィルムしか得られなかつた。

比較例5

樹脂として実施例2と同じ線状低密度ポリエチレンを用いて実施例2と同じ様にして厚さ360μの管状未延伸フィルムを得た。

この未延伸フィルムを表1の条件に示す様に膨張終了点通過後の冷却が不十分な条件とした他は実施例2と同様にしてチューブラー延伸した。しかし、バブルは揺動して安定な延伸を続けることができなかつた。

産業上の利用可能性

以上のようにして製造される厚み斑が小さい熱収縮性フィルムはフィルムとしての均一性が優れているため他のフィルムとの積層工程、包装工程における取扱が円滑に進められ、且つ、材料の物性による透明性、ヒートシール性が優れているため極めて優れた包装材料として利用できる。

-12-

表1

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
樹脂組成物の g [†]		0.59 1.25.0 0.915 1.0 68.9	0.65 1.18.7 0.906 0.8 53	0.45 1.16 0.89 1.0 56	0.89 1.22 0.923 0.8 63.8	0.92 1.26 0.920 1.0 69.4	0.59 1.25.0 0.915 1.0 68.9	0.59 1.25.0 0.915 0.8 63	0.65 118.7 0.906 0.8 63
融点 密度 メルトイントラックス 吸熱面積比	g/cm ³ g/10分 %	1.18.7 0.906 0.8 53	1.22 0.923 0.8 63.8	1.26 0.920 1.0 69.4	1.25.0 0.915 1.0 68.9	1.25.0 0.915 1.0 68.9	1.25.0 0.915 1.0 68.9	1.25.0 0.915 0.8 63	118.7 0.906 0.8 63
管状延伸フィルムの 直径 厚さ	mm μ	65 370	65 359	65 305	65 366	65 366	65 370	65 370	65 360
延伸条件	m/分	3.6 210 mm	2.9 205 mm	3.2 202 mm	3.6 210 mm	3.6 210 mm	3.6 210 mm	3.6 210 mm	3.6 210 mm
未延伸フィルムの供給速度	m/分	99 102 mm	94 98 58	92 96 54	97 100 62	103 107 62	111 115 62	111 115 58	111 115 58
延伸帯域の長さ(L)	m	60 86 55	60 80 55	58 78 56	62 84 58	62 89 58	62 89 58	62 89 58	62 89 58
膨張開始点の温度	℃	"	"	"	"	"	"	"	"
最高温度点の温度	℃	"	"	"	"	"	"	"	"
延伸終了点から0.8Lの点 の温度	℃	24.0 16	25.0 13	25.0 15	24.1 16	23.4 15	23.4 16	23.4 16	23.4 16
延伸バブルの外径 引き取り速度	mm/分								
結果		O	O-△	O	O	△	X	X	X
バブルの安定性									
延伸フィルムの 厚さ	μ	22.5 ± 8	20.8 ± 11	21.3 ± 9	22.2 ± 18	24.4 ± 5			
厚さ斑 ヘイズ	%	3.1	2.8	3.2	8				
熱吸収率									
70°C·MD	%	5.9 6.4 8.8	7.2 7.5 10.3	8.4 8.5 11.5	3.1 5.6 15.3	3.5 6.5 17.4			
80°C·MD	%	12.2 27.6 36.9	13.5 34.8 42.5	12.1 35.0 40.4	25.1 45.2 44.6	27.0 49.6 49.5			
100°C·MD	%								
TD									

註: ** 延張延伸中 バブルの外径は常に変動したことと示す。
 パブルの安定性欄中の O 印は、延伸中 バブルが停止状態で安定していたことを示す。

△ " バブルが時々跳動していたことを示す。
 × " バブルが苦しく振動し、安定したフィルムが得られなかつたことを示す。

- 13 -

請求の範囲

1. $g' = [\eta]/[\eta]_L$ の値が 0.3 ~ 0.7 (但し, $[\eta]$ はポリマーの極限粘度, $[\eta]_L$ は直鎖ポリマーの極限粘度), メルトイソインデックスが 0.3 ~ 2.0 g / 10 min, 25°C における密度が 0.86 ~ 0.92 g/cm³ のエチレンと少なくとも 1 種の C₄ ~ C₁₂ の α-オレフィン 1 ~ 10%との共重合体を主成分とする樹脂組成物のチューブ状未延伸フィルムからチューブラー延伸方式により熱収縮性フィルムを製造する際,

(イ) 膨張開始点の温度をその樹脂組成物の融点 (示差走査熱量計 (以下 DSC と略す) の測定により得られる融解曲線における吸熱メインピーク) 以下 20°C ~ 30°C 低い温度範囲とし,

(ロ) 膨張開始点から、膨張終了点に至る延伸帯域の距離の 1/4 ~ 1/3 の位置で最高温度になるようにし, 但し, その最高温度と膨張開始点のフィルム表面温度の差は 5°C 以下とし,

(ハ) 膨張終了点の温度が前記最高温度より 15 ~ 20°C 低い温度となるよう降下せしめ

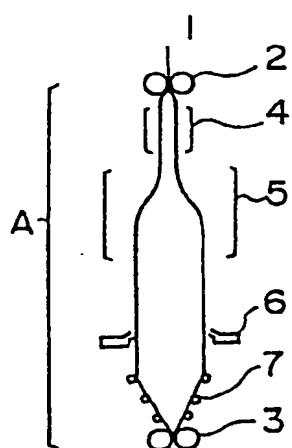
(ニ) 膨張終了点より前記延伸帯域の距離の 0.8 倍の距離を進行する間に 60°C 以下に冷却する

ことを特徴とする厚み斑が小さく且つ低温熱収縮性, 透明性が優れたポリエチレン系熱収縮性フィルムの製造方法。

2. 樹脂組成物がその DSC の測定により得られる融解曲線について融点 (吸熱メインピーク) より 10°C 低い温度以下の吸熱面積が全吸熱面積の 55% 以上であることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項のポリエチレン系熱収縮性フィルムの製造方法。

1 / 2

第一図

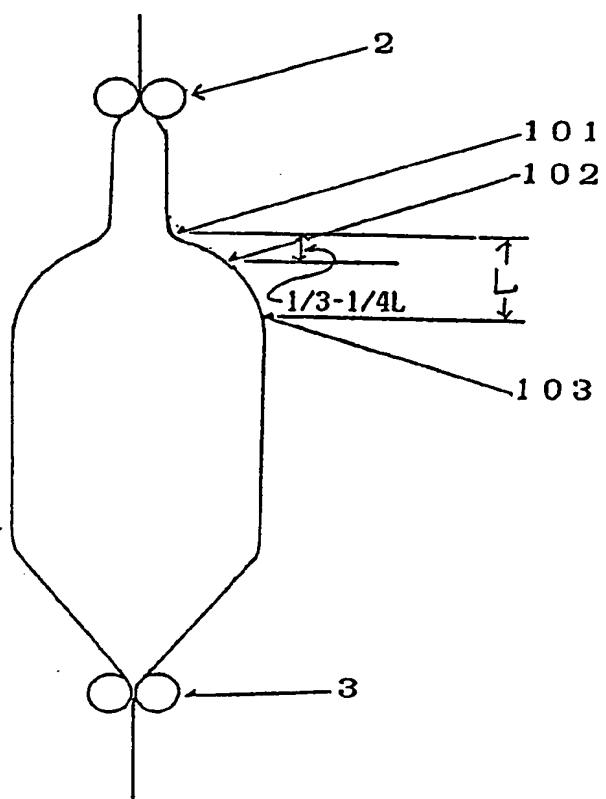


A…延伸装置

- 1…未延伸フィルム
- 2…低速ニップロール
- 3…高速ニップロール
- 4…予熱器
- 5…主熱器
- 6…冷却エヤーリング
- 7…折りたたみロール群

2 / 2

第2図



- 2 : 低速ニップロール
 101 : 膨張開始点
 102 : 最高温度点
 103 : 膨張終了点
 3 .. : 高速ニップロール

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP88/00807

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl ⁴ B29C61/08, B29C55/26, C08J5/18

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁷

Classification System	Classification Symbols
IPC	B29C61/06-B29C61/08, B29C5/22- B29C55/26, C08J5/18

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸

Jitsuyo Shinan Koho Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1988 1971 - 1988
--	----------------------------

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹

Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	JP, B2, 57-36142 (Kohjin Co., Ltd.) 2 August 1982 (02. 08. 82) Claim, & US, A, 4354997 & US, A, 4463153	1-2
Y	JP, A, 57-181828 (E. I. DuPont de Nemours and Co.) 9 November 1982 (09. 11. 82) Claim, & FR, A, 2504537 & GB, A, 2097324 & DE, A, 3215120	1-2

* Special categories of cited documents: ¹⁰

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "S" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

October 28, 1988 (28. 10. 88)

Date of Mailing of this International Search Report

November 14, 1988 (14. 11. 88)

International Searching Authority

Japanese Patent Office

Signature of Authorized Officer

I. 発明の属する分野の分類

国際特許分類 (IPC) Int. Cl⁴

B29C61/08, B29C55/26, C08J5/18

II. 国際調査を行った分野

調査を行った最小限資料

分類体系	分類記号
IPC	B29C61/06-B29C61/08, B29C55/22-B29C55/26, C08J5/18

最小限資料以外の資料で調査を行ったもの

日本国実用新案公報 1926-1988年

日本国公開実用新案公報 1971-1988年

III. 関連する技術に関する文献

引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
Y	JP, B2,57-36142(株式会社興人) 2. 8月. 1982(02. 08. 82) 特許請求の範囲 &US, A, 4354997&US, A, 4463153	1-2
Y	JP, A, 57-181828 (イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・カンペニー) 9. 11月. 1982(09. 11. 82) 特許請求の範囲 &FR, A, 2504537&GB, A, 2097324 &DE, A, 3215120	1-2

※引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の
 日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出
 願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解
 のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新
 規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の
 文献との、当業者にとって自明である組合せによって進
 步性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリーの文献

IV. 認証

国際調査を完了した日 28.10.88	国際調査報告の発送日 14.11.88		
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	<table border="1" style="float: right;"> <tr> <td>権限のある職員 4 F 7 4, 4 6</td> </tr> <tr> <td>特許庁審査官 松井佳章 (印)</td> </tr> </table>	権限のある職員 4 F 7 4, 4 6	特許庁審査官 松井佳章 (印)
権限のある職員 4 F 7 4, 4 6			
特許庁審査官 松井佳章 (印)			